



(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-164326

(P 2 0 0 0 - 1 6 4 3 2 6 A)

(43)公開日 平成12年6月16日(2000.6.16)

(51) Int.Cl.

H05B 3/14
H01J 9/08
29/04

識別記号

F I

H05B 3/14
H01J 9/08
29/04

テマコート (参考)

F 3K092
5C027
5C031

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平10-340024

(22)出願日 平成10年11月30日(1998.11.30)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(71)出願人 000221339

東芝電子エンジニアリング株式会社

神奈川県川崎市川崎区日進町 7 番地 1

(72)発明者 德江 寛

神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横浜事業所内

(74)代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外 6 名)

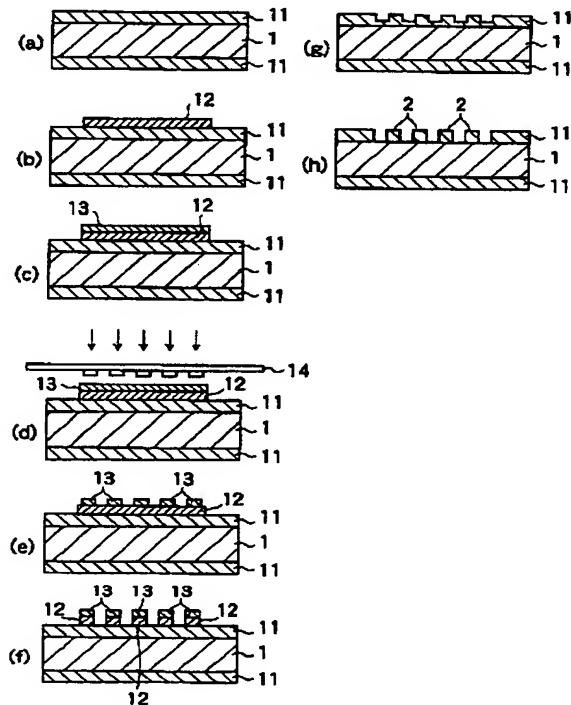
最終頁に続く

(54)【発明の名称】グラファイトヒータ製造方法

(57)【要約】

【課題】 本発明のグラファイトヒータの製造方法が課題とするところは、ヒータパターンの加工寸法精度を高め、且つ製造コストを安価にすることである。

【解決手段】 異方性熱分解グラファイト層の表面に所定パターンをなすN_i触媒層を形成し、この異方性熱分解グラファイト層およびN_i触媒層に水素気流中で熱処理を施して異方性熱分解グラファイト層におけるN_i触媒層が形成された部分を選択的にガス化して消滅させて、異方性熱分解グラファイト層を所定パターンに加工することを特徴とし、N_i触媒層は蒸着法、スパッタ法およびスクリーン印刷法のいずれかの方法により形成し、N_i触媒層をフォトリソ法により露光して現像した後に湿式エッチング法を施して所定のパターンに形成する。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 異方性熱分解グラファイト層の表面に所定パターンをなすN_i触媒層を形成し、この異方性熱分解グラファイト層およびN_i触媒層に水素気流中で熱処理を施して前記異方性熱分解グラファイト層における前記N_i触媒層が形成された部分を選択的にガス化して消滅させて、前記異方性熱分解グラファイト層を所定パターンに加工することを特徴とするグラファイトヒータの製造方法。

【請求項2】 前記異方性熱分解グラファイト層を、異方性熱分解ボロンナイトライドからなる基板の表面に形成することを特徴とする請求項1に記載のグラファイトヒータの製造方法。

【請求項3】 前記N_i触媒層を、蒸着法、スパッタ法およびスクリーン印刷法のいずれかの方法により数百nm～50μmの範囲の厚さで形成することを特徴とする請求項1に記載のグラファイトヒータの製造方法。

【請求項4】 前記N_i触媒層を、フォトリソ法と湿式エッチング法を用いて所定のパターンに形成することを特徴とする請求項1に記載のグラファイトヒータの製造方法。

【請求項5】 前記異方性熱分解グラファイト層をガス化する熱処理条件は、水素ガス気流中において900℃～1450℃の範囲で数分～数十分間保持するものであることを特徴とする請求項1に記載のグラファイトヒータの製造方法。

【請求項6】 前記N_i触媒層をN_iおよびN_i系合金により形成することを特徴とする請求項1に記載のグラファイトヒータの製造方法。

【請求項7】 前記N_i触媒層を形成するN_i系合金は、ステンレス鋼、コバルト、ハスチロイおよびインコネルのいずれかであることを特徴とする請求項6に記載のグラファイトヒータの製造方法。

【請求項8】 前記異方性熱分解グラファイト層のパターンは蛇行形または螺旋形であることを特徴とする請求項1に記載のグラファイトヒータの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はグラファイトヒータ製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 グラファイトヒータは図2に示すように異方性熱分解ボロンナイトライド(APBN)からなる基板1の表面に異方性熱分解グラファイト(APG)層からなる蛇行パターンなどの所定パターンのヒータ2を形成したもので、基板1の厚さは例えば0.3mm、ヒータ102の厚さ0.02mmである。そして、このグラファイトヒータはスパッタリング装置の基板加熱用、分析装置用部品などに用いられている。

【0003】 従来、このグラファイトヒータを製造する

10

ためには、異方性熱分解ボロンナイトライドからなる基板1の表面全体にわたり異方性熱分解グラファイト層を形成し、次にダイヤモンド切削ドリルを用いて異方性熱分解グラファイト層を所定パターンに切削してヒータ2を加工する方法、あるいはレーザを異方性熱分解グラファイト層に照射して所定パターンに切削してヒータ2を加工する方法、すなわち切削加工によりヒータ2を所定パターンに削り出して加工する方法が採用されている。

【0004】 しかし、このように機械加工やレーザ加工による切削加工法によりヒータ2を所定パターンに加工する方法では次に述べる問題がある。まず、ヒータ2におけるパターン幅の設計値は通常200μmであるが、従来の切削加工法では削り出したヒータ2の寸法公差が±10μm以上と大きく設計値に対して寸法精度が良好でないという問題がある。

【0005】 従来の切削加工法による方法では、異方性熱分解グラファイト層からヒータ2を削り出す際に異方性熱分解ボロンナイトライド基板1の表面を深さ40μm以上も深く切削している。そして、異方性熱分解ボロンナイトライド基板1では前記のように深く切削する部分の存在が原因となって反りが発生することがある。これはヒータ2のパターンが短絡しないように異方性熱分解グラファイト層の切削深さを多めにしているためで、切削加工法によりヒータ2のパターンを加工する方法においては止むを得ないことである。

【0006】 図6は従来のグラファイトヒータのヒータ2の平面を拡大して示す顕微鏡写真、図7は従来のグラファイトヒータのヒータ2の幅方向に沿う断面を示す顕微鏡写真である。従来の切削加工法によれば図7に示すようにヒータ2の断面形状が直角な四角断面ではなく両側の辺が外側へ向けて広がるように傾斜する台形の度合が大きい形状となる箇所がヒータ全体で多く発生する。ヒータ全体で抵抗が均一であるためには断面形状(面積)が均一であることが望ましいが、このように異形であるとヒータ抵抗が変化する。従って、このように不均一になる部分が多く存在するとヒータ全体として抵抗のばらつきが大きくなる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 このように機械加工やレーザ加工による切削加工法によりヒータを加工する方法では、ヒータパターンの寸法精度を数μm単位に制御することは困難であり、微細なヒータパターンを作製するには加工精度に限界があり、寸法公差から生じる基板の反りやヒータ抵抗のばらつきを軽減するために、精度の高い加工法が望まれていた。また、製造コストの面でも、従来の切削加工法では生産性が低くコスト高であり、安価な加工法が望まれていた。

【0008】 本発明は前記事情に基づいてなされたもので、ヒータパターンの寸法精度が高く且つ製造コストが安価なグラファイトヒータを得ることができ従来から要

50

望されていた課題を解決した製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明のグラファイトヒータの製造方法によれば、異方性熱分解グラファイト層の表面に所定パターンをなすN_i触媒層を形成し、この異方性熱分解グラファイト基板およびN_i触媒層に水素気流中で熱処理を施して前記異方性熱分解グラファイト層における前記N_i触媒層が形成された部分を選択的にガス化して消滅させて、前記異方性熱分解グラファイト層を所定パターンに加工することを特徴とする。

【0010】この発明の構成によれば、水素気流中で熱処理においてN_i触媒層が異方性熱分解グラファイト層と水素との反応を促進して選択的に異方性熱分解グラファイトをガス化して消滅させることにより、経済的な方法により所定のパターンをもったヒータを高い精度で加工することができる。

【0011】請求項2の発明によれば、請求項1に記載のグラファイトヒータの製造方法において、前記異方性熱分解グラファイト層を、異方性熱分解ポロンナイトライドからなる基体の表面に形成することを特徴とする。

【0012】この発明の構成によれば、具体的且つ安定したグラファイトヒータを得ることができる。

【0013】請求項3の発明によれば、請求項1に記載のグラファイトヒータの製造方法において、前記N_i触媒層を、蒸着法、スパッタ法およびスクリーン印刷法のいずれかの方法により数百nm～50μmの範囲の厚さで形成することを特徴とする。

【0014】請求項4の発明によれば、請求項1に記載のグラファイトヒータの製造方法において、前記N_i触媒層の表面に塗布したレジストを、フォトリソ法により露光して現像した後湿式エッチング法を施してN_i触媒層を所定のパターンに形成することを特徴とする。

【0015】請求項5の発明によれば、請求項1に記載のグラファイトヒータの製造方法において、前記異方性熱分解グラファイト層をガス化する熱処理条件は、水素ガス気流中において900℃～1450℃の範囲で数分～数十分間保持することであることを特徴とする。

【0016】この発明の構成によれば、異方性熱分解グラファイト層を容易且つ確実にガス化することができる。

【0017】請求項6の発明によれば、請求項1に記載のグラファイトヒータの製造方法において、前記N_i触媒層をN_iおよびN_i系合金により形成することを特徴とする。

【0018】請求項7の発明によれば、請求項6に記載のグラファイトヒータの製造方法において、前記N_i触媒層を形成するN_i系合金は、ステンレス鋼、コバルト、ハステロイおよびインコネルのいずれかであること

を特徴とする。

【0019】請求項6および請求項7の発明の構成によれば、N_i触媒層を適切な材料により形成することができる。

【0020】請求項8の発明は、請求項1に記載のグラファイトヒータの製造方法において、前記異方性熱分解グラファイト層のパターンは蛇行形または螺旋形であることを特徴とする。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明の一実施の形態について図面を参照して説明する。

【0022】この実施の形態では前述した図2に示す構成のグラファイトヒータを対象にしている。すなわち、このグラファイトヒータは、異方性熱分解ポロンナイトライド（以下APBNと称する。）からなる基板1の一方の表面に異方性熱分解グラファイト（以下APGと称する。）からなる所定のパターン例えば蛇行パターンをなすヒータ2を形成したもので、基板1の厚さは例えば0.3mm、ヒータ2の厚さ0.02mm、パターン幅200μmである。ヒータ2の寸法精度は±1μm以下である。

【0023】このグラファイトヒータを製造する方法について図1を参照して説明する。

【0024】まず、図1(a)に示すように幅1mm、長さ14mm、厚さ0.3mmのAPBNからなる基板1の一方の面と他方の面に夫々全面にわたり厚さ20μmのAPG層11を形成する。次いで、図1(b)に示すようにAPG層11の表面のヒータ形成位置に、N_iまたはN_i系合金からなるN_i触媒層12を例えばスパッタ法により厚さ500nmで形成する。次いで、図1(c)に示すようにこのN_i触媒層13の表面にレジスト13（東京応化工業製OFPR-800）を塗布する。次いで、図1(d)に示すようにフォトリソ法によりガラスマスク14を用いてレジスト13に対して所望のパターンを露光し、次いで図1(e)に示すように露光したパターンに基づいてレジスト13を現像し、次いで図1(f)に示すように湿式エッチングを施してN_i触媒層12のパターンングを行った。作製したN_i触媒層12のパターンの寸法精度は、±1μm以下であった。

【0025】次に図1(g)に示すようにN_i触媒層12のパターンを形成した基板1を水素気流中において1100℃の温度で約7分間保持して熱処理を行い、図1(h)に示すようにN_i触媒層12のパターンが形成された箇所の異方性熱分解グラファイト(APG)層11をガス化して消滅させて、最後に硝酸系の水溶液を用いてN_i触媒層13を剥離して目的のパターンを有するヒータ2を形成した。作製したヒータ2のパターンの幅は設計値200μmに対し、寸法精度は±5μm以下であった。

【0026】ここで、NiまたはNiを含有する合金の触媒層12のパターンが形成された箇所のAPG層11は、 $C(s) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g)$ という反応式により水素ガスと反応してメタンガスとなって蒸発する。Niには前記反応式に示す反応の活性化工エネルギーを低下させて反応速度を早める(反応温度を低下させる)作用があり、倒れば水素気流中において1100°Cで7分間保持した場合、厚さ20μmのAPG層11を完全にガス化して消滅させることができる。

【0027】この製造方法は、APG層11の表面に所定パターンのNi触媒層を形成し、水素気流中で熱処理してNi触媒層が形成された箇所のAPG層11をNi触媒層の作用により迅速に選択的にガス化して消滅させるという手法を用いてグラファイトヒータを製造する。フォトリソ法と湿式エッチング法とを組合せ、Ni触媒層12を加工して所定パターンのヒータ2を形成する方法は、所望のパターンを数μmの寸法精度まで制御することが可能である。また、このような所定パターンのヒータ2を形成する方法は、従来のレーザー加工または機械加工の切削加工法に比べて生産性が高く安価なコストである。

【0028】図4は製造したグラファイトヒータのヒータ2の平面を拡大して示す顕微鏡写真、図5は同グラファイトヒータのヒータ2の幅方向に沿う断面を拡大して示す顕微鏡写真である。前記の製造方法により製造したヒータ2の断面形状は、角部が直角に近い四角形であり、従来の切削加工のものに比べて台形の度合が大変小さい。また、ヒータ2全体においてこのように変形する部分も従来の切削加工のものに比べて大変少ない、従って、ヒータ2全体において抵抗のばらつきが従来に比較して大変少ない。また、ヒータ2を形成するためにAPBN基板1を全く切削することができないので、APBN基板1には反りが発生しない。

【0029】Ni触媒層12は、前述したスパッタ法により形成する方法に加えて、蒸着法およびスクリーン印

異方性熱分解グラファイト(厚さ20μm)の熱処理試験結果

温度(°C)	熱処理時間(分)			
	1	10	30	60
900	×	×	○	○
1000	×	×	○	○
1100	×	○	○	○
1200	○	○	○	○
1300	○	○	○	○

○…完全に消滅

×…一部残り

【0033】この表1によれば、APG層11を全く消滅させるためには、温度900°Cでは約30分、1100°Cでは約7分を要しており、処理温度が高いほど処理時間が短くなる。ただし、APG層11の厚さが20μ

50mより小さければ、表1に示す結果より処理温度の上限はNiの融点である1450°Cである。これを超えるとNi触媒層12のパターンが溶解してくるので寸法精度が低下する。この方法によれば異方性熱分解グラファイ

刷法により形成することができる。これらの各方法のいずれかの方法を採用することによりNi触媒層12を容易に形成することができる。以下にスクリーン印刷法によりNi触媒層12を形成する方法について説明を加える。すなわち、Ni粉末をエチルセルロースとターピネオールの溶液に分散させてペースト状にしたものスクリーン印刷法を用いて所定パターンをもってAPG層11の表面に印刷し、さらに温度150°Cで30分間乾燥して所定パターンをなす厚さ20μmのNi触媒層12を形成した。次いで、このNi触媒層12を形成したAPBN基板1を水素気流中で1100°Cで7分間保持し、Ni触媒層12のパターンが形成された箇所のAPG層をガス化して消滅させた。最後に硝酸系の水溶液を用いてNi触媒層12を剥離して、目的とするパターン形状のヒータを形成した。

【0030】Ni触媒層12の必要とする厚さは、APG層11の厚さにより異なるが、触媒の効果を得るためにには数百nm以上の厚さが必要である。例えばNi触媒層12を厚さ20μmのAPG層11の表面に形成する場合、蒸着法により200nmの厚さでNi触媒層12を形成し、フォトリソ法によりバーニングした後、基板をNi触媒層12を形成したAPBN基板を水素気流中で1100°Cで7分間保持し、Ni触媒層12のパターンが形成された箇所のAPG層をガス化して消滅させた。厚さが50μmを超えると、Ni触媒層12のパターンの寸法精度が低下するので、Ni触媒層12は50μm以下とする。

【0031】Ni触媒層の熱処理条件はAPG層12の厚さにより異なるが、例えば20μmの厚さのAPG層11の表面に、同じく厚さ20μmのNi触媒層12を形成した場合、Ni触媒層12が形成された箇所のAPG層11をガス化して全く消滅させるために必要な熱処理条件をまとめると表1に示すようになる。

【0032】

【表1】

ト層を容易且つ確実にガス化することができる。

【0034】Ni触媒層12はニッケル(Ni)またはNi系合金により形成する。Ni系合金としては、ステンレス鋼、コバルト、ハスティロイおよびインコネルが挙げられる。ステンレス鋼は重量比でSUS-304の場合、重量比でCr18~20%、Ni8~11%、Mn<2%、Si<1%、残りFeである。コバルトは、重量比でNi29%、Co17%、Mn0.5%、Si0.2%、Mg0.1%、Zr0.1%、Co0.06%、Al0.1%、Ti0.1%、残りFeである。ハスティロイはC-276の場合、Ni57%、Mo15~17%、Cr14.5~16.5%、Fe4~7%、W3~4.5%、Co2.5%、Mn1%、Co0.02%、V0.35%、Si0.08%である。インコネルは601の場合、Ni(+Co)58~63%、Cr21~25%、Al1~1.7%、Mn<1%、残りFeである。

【0035】このようにして製造したヒータは、例えばAPBN基板1に電子放射物質を形成することにより、ブラウン管用の電子管に組むことができる。すなわち、APBN基板1におけるヒータ2が形成された面とは反対側の面にNi焼結体のディスクを設け、このディスクの表面にBaOを主成分とする電子放射物質をスプレー塗布するものである。

【0036】また、このヒータは、1000°C以上の高温で安定して動作し、脱ガスが少なく、化学的に安定であるという特徴を有している。このため、MBE、MOCVD、スパッタリング装置の基板加熱用や、ESC A、SEMなどの分析装置用部品、ドライエッティング装置の静電チャック部品など幅広い分野で使用できる。

【0037】前述した実施の形態では、ヒータ2のパターンとして図2に示す蛇行形パターン(ジグザグ形パターン)を採用している。しかし、このヒータ2のパターンはこれに限定されず、図3に示す渦巻き状のパターンを採用することもできる。このグラファイトヒータは、例えば直径100mm、厚さ1mmの円板形をなすAPBN基板21の表面に、APG層からなるヒータ22をパターン幅2mm、ギャップ5mmで渦巻き形に形成したものである。すなわち、本発明によればヒータのパターンが複雑なものであっても種々のものを精度良く形成することができる。

【0038】なお、本発明は前述した実施の形態に限定されず、種々変形して実施することができる。

【0039】

【発明の効果】請求項1に記載の発明のグラファイトヒータの製造方法によれば、異方性熱分解グラファイト層の表面に所定パターンのNi触媒層を形成し、水素気流中で熱処理してNi触媒層が形成された箇所の異方性熱分解グラファイト層をNi触媒層の作用により迅速に選択的にガス化して消滅させて、異方性熱分解グラファイ

ト層を所定パターンを有するヒータに形成するので、従来のレーザー加工または機械加工の切削加工法に比べて生産性が高く製造コストが安価であり、また切削加工法に比べて寸法精度が高いヒータを形成することができ、さらにヒータの断面形状が不均一になる度合が従来に比較して小さくヒータ全体で抵抗のばらつく度合を大変小さくできる。

【0040】請求項2の発明によれば、異方性熱分解グラファイト層からなるヒータを異方性熱分解ポロンナイトライドからなる基板の表面に形成することにより、具体的且つ安定したグラファイトヒータを得ることができる、特にヒータの形成に際して異方性熱分解ポロンナイトライドからなる基板を切削することができないので、基板に反りが発生しない。

【0041】請求項3の発明によれば、Ni触媒層を蒸着法、スパッタ法およびスクリーン印刷法のいずれかの方法により数百nm~50μmの範囲の厚さで形成することにより、Ni触媒層を確実に形成できる。

【0042】請求項4の発明によれば、Ni触媒層を、20 フォトリソ法により露光して現像した後湿式エッティング法を施して所定のパターンに形成することにより、Ni触媒層を容易且つ高い精度で加工して数μm単位の高い精度でヒータを形成することができる。

【0043】請求項5の発明によれば、異方性熱分解グラファイト層をガス化する熱処理条件を特定して異方性熱分解グラファイト層を容易且つ確実にガス化して良好にヒータを形成することができる。

【0044】請求項6および請求項7の発明の構成によれば、Ni触媒層を適切な材料により形成することができる。

【0045】請求項8の発明によれば、請求項1に記載のグラファイトヒータの製造方法において、異方性熱分解グラファイトからなるヒータのパターンはジグザグ形または螺旋形という種々のパターンを精度良く形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態における製造方法の工程を示す説明図。

【図2】グラファイトヒータの一形態を示す平面図。

【図3】グラファイトヒータの他の形態を示す平面図。

【図4】本発明の製造方法により製造したグラファイトヒータのヒータ形成部を拡大した顕微鏡写真。

【図5】本発明の製造方法により製造したグラファイトヒータのヒータの断面を拡大した顕微鏡写真。

【図6】従来の製造方法により製造したグラファイトヒータのヒータ形成部を拡大した顕微鏡写真。

【図7】従来の製造方法により製造したグラファイトヒータのヒータの断面を拡大した顕微鏡写真。

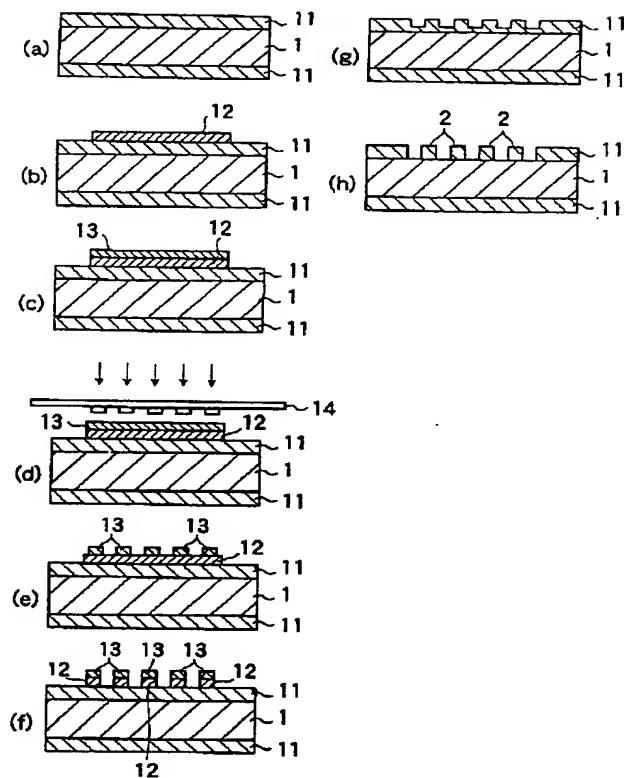
【符号の説明】

50 1…異方性熱分解ポロンナイトライド基板、

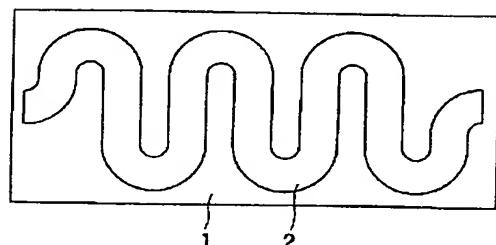
2…ヒータ、
1 1…異方性熱分解グラファイト層、
1 2…Ni触媒層、

1 3…レジスト、
1 4…ガラスマスク。

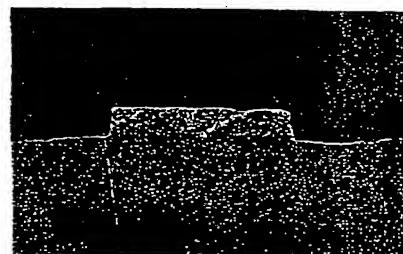
【図 1】



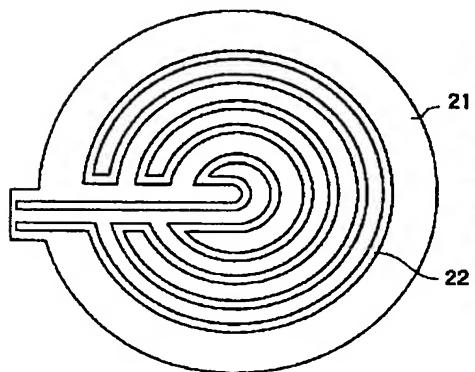
【図 2】



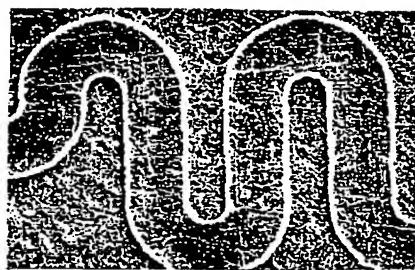
【図 5】



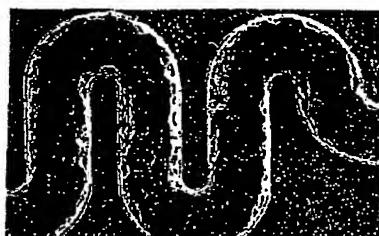
【図 3】



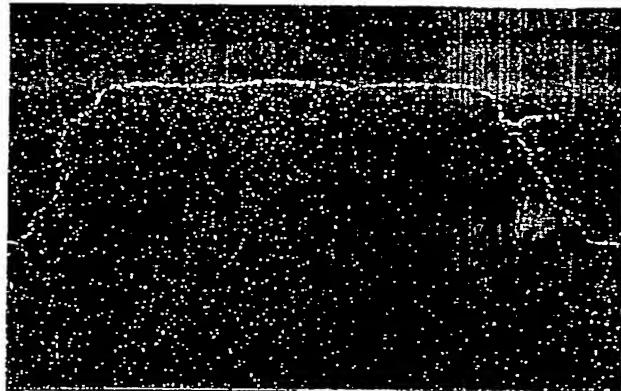
【図 4】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(72) 発明者 小林 一雄
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 須藤 孝
神奈川県川崎市川崎区日進町7番地1 東
芝電子エンジニアリング株式会社内

(72) 発明者 高橋 秀治
神奈川県川崎市川崎区日進町7番地1 東
芝電子エンジニアリング株式会社内

F ターム(参考) 3K092 QA05 QB15 QB32 QB44 QB45
QB80 RD42 RD47 RF03 RF11
RF17 RF22 UB04 VV40
5C027 DD01 DD17
5C031 DD03 DD15 DD19

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-164326
(43)Date of publication of application : 16.06.2000

(51)Int.CI.

H05B 3/14
H01J 9/08
H01J 29/04

(21)Application number : 10-340024

(71)Applicant : TOSHIBA CORP
TOSHIBA ELECTRONIC ENGINEERING CORP

(22)Date of filing : 30.11.1998

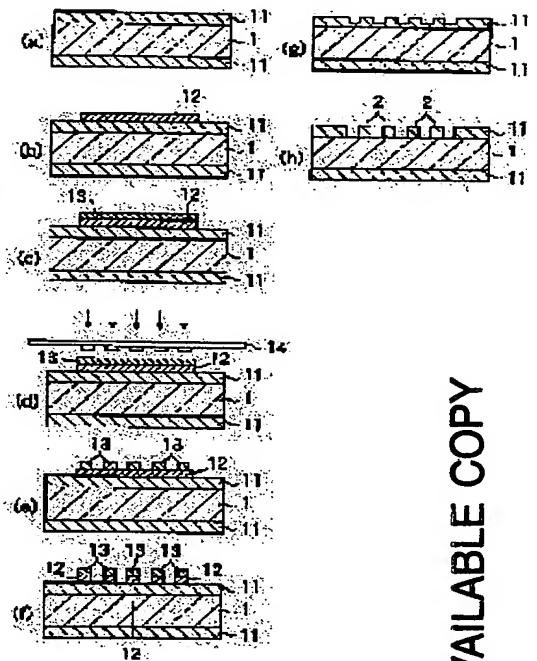
(72)Inventor : TOKUE HIROSHI
KOBAYASHI KAZUO
SUDO TAKASHI
TAKAHASHI HIDEJI

(54) MANUFACTURE OF GRAPHITE HEATER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the dimensional accuracy of a heater pattern by forming a predetermined pattern of a Ni catalyst layer on the surface of an anisotropic thermal decomposition graphite layer, and selectively eliminating the anisotropic thermal decomposition graphite layer at a part formed of the Ni catalyst layer.

SOLUTION: Both surfaces of a board 1 of the anisotropic thermal decomposition boron nitride(APBN) 0.3 mm thick are provided with an anisotropic thermal decomposition graphite(APG) layer 11 20 μm thick. The surface of a catalyst layer 12 formed 500 nm thick on the surface of the APG layer 11 by sputtering is coated with the resist 13, and a glass mask 14 is used for a desirable pattern exposure and development. Continuously, wet etching is performed, and a thermal treatment is performed to the board 1 formed of the Ni catalyst layer pattern in the hydrogen air flow so as to gasify the APG layer 11 for elimination at a part formed by the pattern. The Ni catalyst layer 12 is peeled by using the solution of nitric acid group so as to obtain a heater 2 having a target pattern. Dimensional accuracy is thereby improved to $\pm 5 \mu\text{m}$ or less.



BEST AVAILABLE COPY